

ナノサイズ酸化グラフェンの合成と電気泳動法を用いた成膜 (Synthesis of nanoscale graphene oxide and Deposition by electrophoresis)

新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻 斉木研究室 47166114 森本健太

1 研究背景

グラフェン (Graphene) は炭素原子が蜂の巣格子状に敷きつめられたシート状の物質で、厚さが1原子分 (約 0.3nm) と非常に薄いことから2次元物質と呼ばれる。高い導電率や強度など優れた特性を示すことから次世代カーボン素材として注目され、2004年の発見以降、エレクトロニクス分野を中心に様々な応用が検討されている。

この物質はナノサイズ (ナノグラフェン) になると物性が変化すると理論的に予測されているが、作製法が確立しておらず、系統的な物性変化の発現や構造制御には至っていない。そこで、私は酸化グラフェン (GO) と呼ばれる、グラフェン酸化物を原料とした作製法の確立を目指した (Fig.1)。

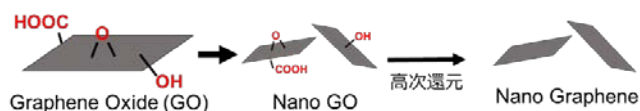


Fig1. ナノグラフェン作製法

この作製法は、まず GO を数十 nm サイズ (Nano GO) まで小さくし、その後に「高次還元法」を用いて GO をグラフェン化することでナノグラフェンを作製するというものである。

2 研究目的

Fig 1 にある作製法を確立するには課題が存在する。まず、GO を数十 nm まで小さくし、次に高次還元法を行うため、基板へ一様に成膜する必要がある。そこで、私の修士論文ではナノ酸化グラフェンを作製し、基板へ一様に成膜することを目的とし、様々な合成条件や成膜条件を検討した

3 実験手順

Nano GO の作製

【手順】膨張黒鉛を原料に改良 Hummers 法で GO を作製、その GO を硫酸：硝酸=3：1の強酸溶液中で超音波振動を12時間行い、還流しながら24時間、100℃で加熱した。溶液を水に入れ替えた後、超音

波振動を30分行った。最後に、沈殿物がなくなるまで15,000 rpm, 30分の遠心分離を繰り返した。[1,2]

Nano GO の成膜

作製した Nano GO の大きさを測定する為に3つの手法で基板に成膜し、大きさを測定・解析した。

・ドロップキャストを用いた成膜

【手順】予め150℃に加熱したSi基板へNano GO溶液0.1~1.0 mlを100℃~150℃に加熱した基板へ滴下した。

・直流を用いた電気泳動法

【手順】Nano GO溶液にSi基板を差し込み、直流電圧を印加した。電極間距離2 cm, 電圧：0 V ~ 100 V, 時間は5 sec ~ 10 sec, 成膜後は150℃で加熱した。

・交流を用いた電気泳動法

【手順】交流電圧を用いて成膜を行った。電圧：100 V_{p-p}で固定し、「水温・周波数・成膜時間」を変化させて、各条件と成膜されたGOとの相関を調べた。成膜後は150℃で加熱した。

・温度依存性…水温15℃~50℃, 周波数1 MHz, 成膜時間60 secで実験を行った。

・周波数依存性…水温30℃, 周波数1 Hz ~ 1 MHz, 成膜時間60 secで実験を行った。

・成膜時間依存性…水温30℃, 周波数1 MHz, 成膜時間30 sec ~ 600 secで実験を行った。

4 直流電圧を用いた電気泳動法の結果

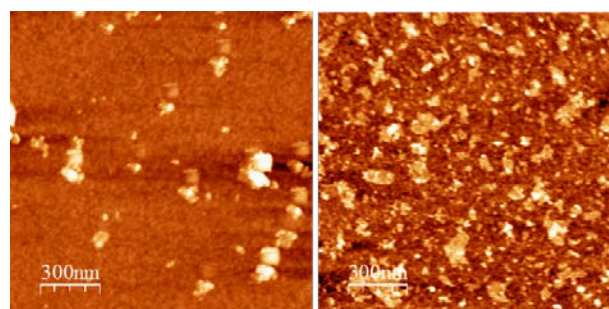


Fig.3 ドロップキャスト (左) と 100 V, 5 sec (右) の

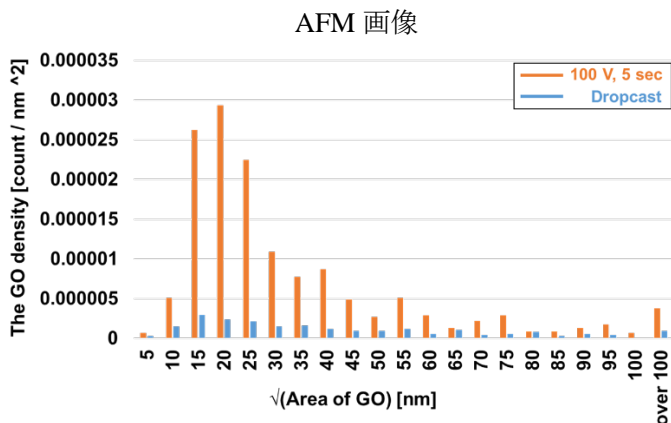


Fig.4 Nano GO の大きさの比較

Fig.3 の左図はドロップキャストの AFM 画像であるが、この結果からドロップキャストは成膜密度が不十分であることが、また Nano GO が一部凝集することが分かった。これは本研究の成膜方法としては不適であり、新たな手法として電気泳動法を用いた成膜を行った。

Fig.3 の右図は電気泳動法で成膜した AFM 画像、Fig.4 はドロップキャストと電気泳動法で成膜された Nano GO の大きさを比較したものであり、縦軸が単位面積あたりにおける Nano GO の数、横軸が成膜された Nano GO の大きさを表す。GO は溶液中で負に帯電するので、電圧を印加した時に陽極に集まる。この性質を利用して基板に効率よく製膜できるのではと見え、電気泳動法を行った。Fig.3 の右図から電気泳動法を用いることでより一様な成膜を行えることが、また Fig.4 からより小さなサイズの GO を効率的に製膜できることが分かった。

しかし、直流を用いた場合でも、100 nm より大きな GO も同時に成膜してしまうことが分かった。これらの大きな GO を取り除き、Nano GO のみを選択的に成膜させるため、次のような考えを基に「交流電圧を用いた電気泳動法」を実践した。

5 交流電圧を用いた電気泳動法の結果

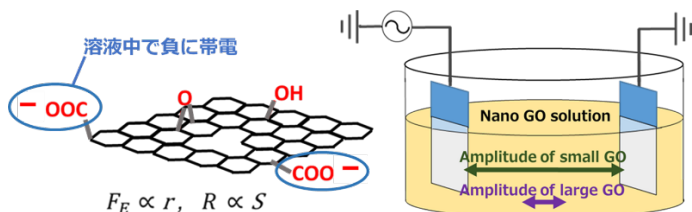


Fig.5 電気泳動時の GO (左) と交流の発想 (右)

Fig.5 にあるように GO はその端にカルボキシル基 (-COOH) を持ち、この官能基が溶液中で負に帯電する要因である。よって電気泳動時に陽極に引き寄せられる力 F_E は GO の周の長さ r に比例し、移動時に働く水の抵抗 R は GO の面積 S に比例すると考えた。この仮説を基に、GO はその大きさによって溶液の動きやすさが異なり、交流電圧を用いることでより小さな GO を効率よく成膜できるとはと見え、と考えた。

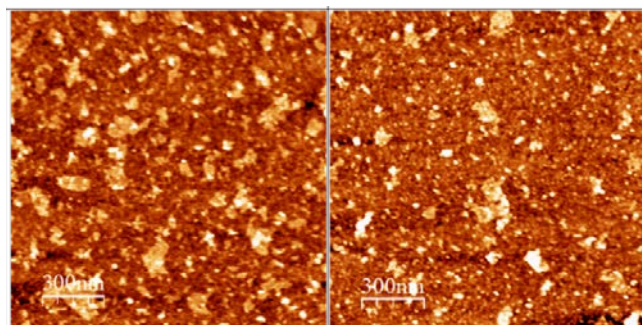


Fig.6 直流 (左) と交流 (右) を用いた成膜

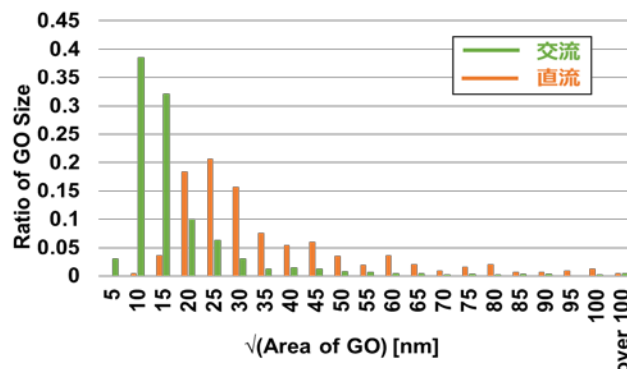


Fig.7 直流と交流の GO の大きさの比較

Fig.6, Fig7 は直流 100 V, 5 sec と交流 30 °C, 1 MHz, 60 sec の比較である。これより、交流の成膜条件を最適化することで、より小さな GO を選択的に成膜できることを見出した。

6 まとめ

ナノグラフェン作製における課題であった、Nano GO の合成に成功し、電気泳動法を用いた効率的な成膜を行った。また、成膜時の実験条件を最適化することで、よりサイズの小さな Nano GO を選択的に成膜できることを見出した。

7 参考文献

- [1] S. H. Jin. ACS NANO. 2013, 7, 2, 1230-1245
- [2] A. Lerf. J.P.Chem.B, 1998, 102, 4477-4482

